

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-146635

(P2003-146635A)

(43)公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51)Int.Cl.⁷
C 01 B 31/02
D 01 F 9/127
9/133

識別記号
101

F I
C 01 B 31/02
D 01 F 9/127
9/133

テマコード(参考)
101 F 4 G 14 6
4 L 03 7

審査請求 未請求 請求項の数20 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-186291(P2002-186291)
(22)出願日 平成14年6月26日 (2002.6.26)
(31)優先権主張番号 特願2001-256714(P2001-256714)
(32)優先日 平成13年8月27日 (2001.8.27)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006208
三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(71)出願人 000000284
大阪瓦斯株式会社
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(72)発明者 濑戸口 稔彦
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内
(74)代理人 100112737
弁理士 藤田 考晴 (外3名)

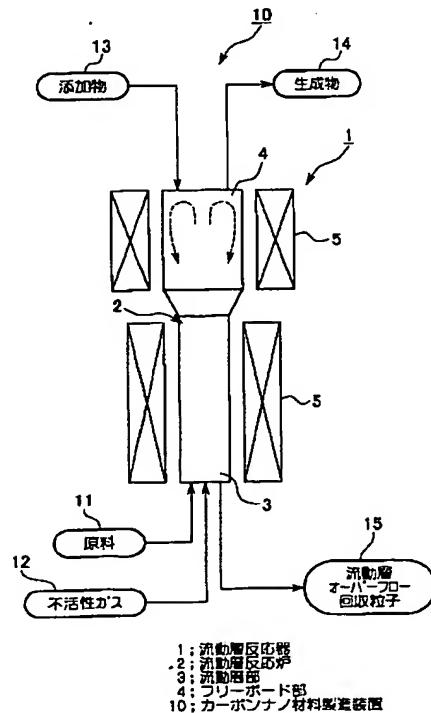
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノ材料製造方法、カーボンナノ材料製造装置及びカーボンナノ材料製造設備

(57)【要約】

【課題】 純度の高いカーボンナノ材料を連続的に大量生産することができるカーボンナノ材料製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 流動層反応器1を用い、炭素を含む化合物(原料11)と、金属を含む添加物(添加物13)により、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状のカーボンナノ材料を製造する。



【請求項の範囲】
【請求項1】 流動層反応器を用い、炭素を含む化合物と、金属を含む添加物とにより、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状のカーボンナノ材料を製造することを特徴とするカーボンナノ材料製造方法。

【請求項2】 前記カーボンナノ材料のチューブ径あるいはファイバ径が100nm以下であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノ材料製造方法。

【請求項3】 前記流動層反応器は、カーボンナノ材料よりも十分に大きな比重及び粒径の流動媒体を充填した流動層反応炉内に少なくとも炭素を含む化合物、金属を含む添加物及び不活性ガスの供給を受け、前記流動媒体の浮遊によって形成される流動層が所定温度範囲及び所定圧力範囲に維持され、かつ、空塔速度が前記流動媒体の流動化開始速度よりも大きく設定されたことを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノ材料製造方法。

【請求項4】 前記流動層反応器は、前記流動層反応炉の上部出口側ガス流速が流動層部ガス流速よりも小さく設定されたことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造方法。

【請求項5】 前記流動媒体として流動化開始速度が異なる複数の種類を用いたことを特徴とする請求項3または4記載のカーボンナノ材料製造方法。

【請求項6】 前記炭素を含む化合物が、炭素を含み、熱力学的に炭素を析出する物質であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造方法。

【請求項7】 前記金属を含む添加物が、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)またはコバルト(Co)のいずれか一つを含む、1または複数の化合物であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造方法。

【請求項8】 炭素を含む化合物と金属を含む添加物とを反応させて炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状のカーボンナノ材料を析出させる流動層反応器を具備して構成したことを特徴とするカーボンナノ材料製造装置。

【請求項9】 前記カーボンナノ材料のチューブ径あるいはファイバ径が100nm以下であることを特徴とする請求項8記載のカーボンナノ材料製造装置。

【請求項10】 前記流動層反応器は、カーボンナノ材料よりも十分に大きな比重及び粒径の流動媒体を充填し、少なくとも炭素を含む化合物、金属を含む添加物及び不活性ガスの供給を受ける流動層反応炉を備え、前記流動媒体の浮遊により形成される流動層を所定温度範囲及び所定圧力範囲に維持し、かつ、空塔速度を前記流動媒体の流動化開始速度よりも大きく設定したことを特徴とする請求項8または9記載のカーボンナノ材料製造装置。

【請求項11】 前記流動層が気泡型流動層であることを特徴とする請求項10記載のカーボンナノ材料製造装置。

【請求項12】 前記流動層反応器の上部出口側に、流動層部より流路断面積の大きいフリー・ボード部を設けたことを特徴とする請求項8から11のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置。

【請求項13】 前記流動媒体として流動化開始速度が異なる複数の種類を用いたことを特徴とする請求項10から12のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置。

【請求項14】 前記炭素を含む化合物が、炭素を含み、熱力学的に炭素を析出する物質であることを特徴とする請求項8から13のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置。

【請求項15】 前記金属を含む添加物が、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)またはコバルト(Co)のいずれか一つを含む1または複数の化合物であることを特徴とする請求項8から14のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置。

【請求項16】 請求項8から15のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置と、

該カーボンナノ材料製造装置に炭素を含む化合物を所定量連続して供給する原料供給手段と、

前記カーボンナノ材料製造装置に金属を含む添加物を所定量連続して供給する添加物供給手段と、

前記カーボンナノ材料製造装置に不活性ガスを所定量連続して供給するガス供給手段と、

前記カーボンナノ材料製造装置で析出したカーボンナノ材料を回収する粒子回収手段と、を具備して構成したことを特徴とするカーボンナノ材料製造設備。

【請求項17】 前記粒子回収手段として、カーボンナノ材料捕集装置、サイクロンまたはフィルタのうち少なくとも一つを備えていることを特徴とする請求項16記載のカーボンナノ材料製造設備。

【請求項18】 前記粒子回収手段の下流に排ガス処理手段を設けたことを特徴とする請求項16または17記載のカーボンナノ材料製造設備。

【請求項19】 ガス濃度検出手段を設けて排ガス中の有害ガス濃度を検出し、該有害ガス濃度の検出信号と連動して運転制御することを特徴とする請求項18記載のカーボンナノ材料製造設備。

【請求項20】 通気手段を備えた密閉空間内に設備全体を格納したことを特徴とする請求項18または19記載のカーボンナノ材料製造設備。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状の材料を製造するカーボンナノ材料製造方法、カーボンナノ材料製造装置及び

カーボンナノ材料製造設備に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状のカーボンナノ材料が注目されている。このようなカーボンナノ材料としては、たとえばカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーと呼ばれるものが知られている。

【0003】このうち、カーボンナノチューブは、黒鉛(グラファイト)シートが円筒状に閉じた構造を有するチューブ状の炭素多面体である。このカーボンナノチューブには、黒鉛シートが円筒状に閉じた多層構造を有する多層ナノチューブと、黒鉛シートが円筒状に閉じた単層構造を有する単層ナノチューブがある。一方の多層ナノチューブは、1991年に飯島により発見された。すなわち、アーク放電法の陰極に堆積した炭素の塊の中に、多層ナノチューブが存在することが発見された。その後、多層ナノチューブの研究が積極的になされ、近年は多層ナノチューブを多量に合成できるまでになつた。

【0004】これに対して、単層ナノチューブは概ね0.4~100ナノメータ(nm)程度の内径を有しており、その合成は、1993年に飯島とIBMのグループにより同時に報告された。単層ナノチューブの電子状態は理論的に予測されており、ラセンの巻き方により電子物性が金属的性質から半導体的性質まで変化すると考えられている。従って、このような単層ナノチューブは、未来の電子材料として有望視されている。単層ナノチューブのその他の用途としては、ナノエレクトロニクス材料、電界電子放出エミッタ、高指向性放射源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、水素貯蔵材等が考えられている。また、表面の官能基化、金属被覆、異物質内包により、単層ナノチューブの用途はさらに広がると考えられている。また、カーボンナノファイバーについても、たとえば水素貯蔵材などの用途が有望視されている。

【0005】従来、上述した単層ナノチューブは、鉄、コバルト、ニッケル、ランタン等の金属を陽極の炭素棒に混入し、アーク放電を行うことにより製造されている。しかし、この製造方法では、生成物中に、単層ナノチューブの他、多層ナノチューブ、黒鉛、アモルファスカーボンが混在し、収率が低いだけでなく、単層ナノチューブの糸径・糸長にもばらつきがあり、糸径・糸長の比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造することは困難であった。なお、カーボンナノチューブの製造方法としては、上述したアーク法の他、気相熱分解法、レーザー昇華法、凝縮相の電解法などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、カーボンナノチューブの製造方法としては、アーク法、気相熱分解法、レーザー昇華法、凝縮相の電解法などがすで

に提案されている。しかしながら、これらの製造方法はいずれも実験室レベルの製造方法であり、特に単層ナノチューブの収率が低く、しかも連続製造ができないなど、安定した大量生産を行うことは困難であった。

【0007】そこで、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーの将来性が強く認識されてきたことから、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状の材料であるカーボンナノ材料、特に純度の高いカーボンナノチューブを含むカーボンナノ材料を効率よく連続製造できる、換言すれば、カーボンナノ材料を工業的に大量生産することができるカーボンナノ材料製造方法、カーボンナノ材料製造装置及びカーボンナノ材料製造設備の開発が望まれている。

【0008】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、カーボンナノ材料を連続的に大量生産することができるカーボンナノ材料製造方法、カーボンナノ材料製造装置及びカーボンナノ材料製造設備の提供を目的とするものである。

【0009】

20 【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を採用した。請求項1記載のカーボンナノ材料製造方法は、流動層反応器を用い、炭素を含む化合物と、金属を含む添加物とにより、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状のカーボンナノ材料を製造することを特徴とするものである。この場合、カーボンナノ材料の好適なチューブ径あるいはファイバ径は100nm以下となる。

【0010】このようなカーボンナノ材料製造方法によれば、流動層反応器を用いたので、炭素を含む化合物(原料)及び金属を含む添加物を安定的に連続供給し、両者を均一に混合して加熱することができるため、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に析出させることができる。

【0011】請求項1または2記載のカーボンナノ材料製造方法において、前記流動層反応器は、カーボンナノチューブよりも十分に大きな比重及び粒径の流動媒体を充填した流動層反応炉内に少なくとも炭素を含む化合物、金属を含む添加物及び不活性ガスの供給を受け、前記流動媒体の浮遊によって形成される流動層が所定温度範囲及び所定圧力範囲に維持され、かつ、空塔速度が前記流動媒体の流動化開始速度よりも大きく設定されたものが好ましい。(請求項3)このような流動層反応器を用いたカーボンナノ材料製造方法とすれば、流動層の温度及び圧力を所定範囲内に維持し、少なくとも炭素を含む化合物、金属を含む添加物及び不活性ガスの供給を受け、空塔速度が前記流動媒体の流動化開始速度より大きく設定されるので、カーボンナノ材料の析出に最適な流動層の環境(温度、圧力及び滞留時間等)を提供し、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に安定して析出させることができる。

【0012】請求項1から3のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造方法において、前記流動層反応器は、前記流動層反応炉の上部出口側ガス流速が流動層部ガス流速よりも小さく設定されていることが好ましい。(請求項4)このような流動層反応器を用いたカーボンナノ材料製造方法とすれば、流動層反応器出口側のガス流速が小さいため、カーボンナノ材料は比重及び粒径が十分に大きい流動媒体から効率よく分離される。この結果、軽量のカーボンナノ材料が炉外へ流出するので、後工程では純度の高いカーボンナノ材料を捕集することができ、また、分離した流動媒体が炉内を循環することによって流動層反応炉壁面に付着した析出物等のクリーニング効果も得られる。

【0013】請求項3または4記載のカーボンナノ材料製造方法においては、前記流動媒体として流動化開始速度が異なる複数の種類を用いてもよく、これにより、滞留時間等を調整して最適な反応時間を確保することができる。(請求項5)

【0014】請求項1から5のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造方法においては、前記炭素を含む化合物が、炭素を含み、熱力学的に炭素を析出する物質が好ましく(請求項6)、また、請求項1から6のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造方法においては、前記金属を含む添加物が、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)またはコバルト(Co)のいずれか一つを含む1または複数の化合物が好ましい(請求項7)。

【0015】請求項8記載のカーボンナノ材料製造装置は、炭素を含む化合物と金属を含む添加物とを反応させて炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバー状のカーボンナノ材料を析出させる流動層反応器を具備して構成したことを特徴とするものである。この場合、カーボンナノ材料の好適なチューブ径あるいはファイバ径は100nm以下となる。

【0016】このようなカーボンナノ材料製造装置によれば、流動層反応器を具備しているので、流動層反応器に炭素を含む化合物(原料)及び金属を含む添加物を安定的に連続供給し、両者を均一に混合して加熱することができ、従って、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に析出させることができ可能になる。

【0017】請求項8または9記載のカーボンナノ材料製造装置においては、前記流動層反応器が、カーボンナノ材料よりも十分に大きな比重及び粒径の流動媒体を充填し、少なくとも炭素を含む化合物、金属を含む添加物及び不活性ガスの供給を受ける流動層反応炉を備え、前記流動媒体の浮遊によって形成される流動層を所定温度範囲及び所定圧力範囲に維持し、かつ、空塔速度を前記流動媒体の流動化開始速度よりも大きく設定したことを特徴としている。(請求項10)

【0018】このようなカーボンナノ材料製造装置によれば、流動層の温度及び圧力を所定範囲内に維持し、少

(4)
6

なくとも炭素を含む化合物、金属を含む添加物及び不活性ガスの供給を流動層反応炉内に受け、空塔速度を流動媒体の流動化開始速度よりも大きく設定してカーボンナノ材料を析出させるので、カーボンナノ材料の析出に最適な流動層の環境(温度、圧力及び滞留時間等)を形成して、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に安定して得ることができる。

【0019】請求項10記載のカーボンナノ材料製造装置においては、前記流動層が気泡型流動層であることが好ましく、これにより、カーボンナノ材料を析出させるのに必要な滞留時間を十分に確保することができる。(請求項11)

【0020】請求項8から11のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置においては、前記流動層反応器の上部出口側に、流動層部より流路断面積の大きいフリーボード部を設けることが好ましく、これにより、出口部のガス流速を流動層部より低くして比重及び粒径の異なるカーボンナノ材料と流動媒体とを効率よく分離させることができる。この結果、軽量のカーボンナノ材料は炉外へ流出した後に捕集され、残った流動媒体は炉内を循環して壁面に付着した析出物等のクリーニング効果を發揮する。(請求項12)

【0021】請求項10から12のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置においては、前記流動媒体として流動化開始速度が異なる複数の種類を用いてもよく、これにより、滞留時間を調整して最適な反応時間を確保することができる。(請求項13)

【0022】請求項8から13のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置においては、前記炭素を含む化合物が、炭素を含み、熱力学的に炭素を析出する物質であることが好ましく(請求項14)、また、請求項8から14のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置においては、前記金属を含む添加物が、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)またはコバルト(Co)のいずれか一つを含む1または複数の化合物であることが好ましい(請求項15)。

【0023】請求項16に記載のカーボンナノ材料製造設備は、請求項8から15のいずれかに記載のカーボンナノ材料製造装置と、該カーボンナノ材料製造装置に炭素を含む化合物を所定量連続して供給する原料供給手段と、前記カーボンナノ材料製造装置に金属を含む添加物を所定量連続して供給する添加物供給手段と、前記カーボンナノ材料製造装置に不活性ガスを所定量連続して供給するガス供給手段と、前記カーボンナノ材料製造装置で析出したカーボンナノ材料を回収する粒子回収手段と、を具備して構成したことを特徴とするものである。

【0024】このようなカーボンナノ材料製造設備によれば、流動層反応器を具備したカーボンナノ材料製造装置に対して、原料供給手段により炭素を含む化合物を所定量連続して安定供給し、添加物供給手段により金属を

含む添加物を所定量連続して安定供給し、ガス供給手段により不活性ガスを所定量連続して安定供給することで、炭素を含む化合物（原料）及び金属を含む添加物を均一に混合して加熱し、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に析出させて粒子回収手段で効率よく捕集及び回収することができる。従って、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に析出させて効率よく回収するという工業的な大量生産設備が可能となる。

【0025】請求項16記載のカーボンナノ材料製造設備においては、前記粒子回収手段として、カーボンナノ材料捕集装置、サイクロンまたはフィルタのうち少なくとも一つを備えていることが好ましく、これにより、カーボンナノ材料を確実にかつ効率よく回収することができる。（請求項17）

【0026】請求項16または17記載のカーボンナノ材料製造設備においては、前記粒子回収手段の下流に排ガス処理手段を設けることが好ましく、これにより、たとえば塩素系の排ガスのように有害な排ガスが生成されても適切に処理して大気へ放出することが可能になる。

（請求項18）

【0027】請求項18記載のカーボンナノ材料製造設備においては、ガス濃度検出手段を設けて排ガス中の有害ガス濃度を検出し、該有害ガス濃度の検出信号と連動して運転制御するが好ましく、これにより、有害ガスが検出された場合に設備の運転を停止して警報を出すなど、適切な安全処置を施すことができる。（請求項19）

【0028】請求項18または19記載のカーボンナノ材料製造装置においては、通気手段を備えた密閉空間内に設備全体を格納することが好ましく、これにより、まんがいち有害ガスが発生しても外部への流出量を最小限に抑えることができる。（請求項20）

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るカーボンナノ材料製造方法、カーボンナノ材料製造装置及びカーボンナノ材料製造設備の一実施形態を図面に基づいて説明する。カーボンナノ材料は、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバー状の材料であり、特に好ましいのは、チューブ径あるいはファイバ径が100nm以下と非常に小さな材料である。この場合、主成分となる炭素の割合は70重量%以上であり、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは99重量%以上である。この主成分以外の成分については特に限定されないが、一般的には鉄、コバルト、ニッケルなど合成に必要な触媒成分、その他装置構造材料から不純物として混入する成分、炭素と親和性が高いホウ素、アルミニウム、珪素、窒素、ハロゲン類などとなる。なお、上述したチューブ状のカーボンナノ材料はカーボンナノチューブ（CNT）と呼ばれ、また、ファイバー状のカーボンナノ材料はカーボンナノファイバと呼

ばれている。

【0030】図1は本発明の第1実施形態としてカーボンナノ材料製造装置を示す構成図であり、図中の符号1は流動層反応器、2は流動層反応炉、3は流動層部、4はフリーボード部、5は加熱手段、10はカーボンナノ材料製造装置である。流動層反応器1は、流動層部3の上部に連通状態のフリーボード部4を備えており、流動層部3及びフリーボード部4よりなる流動層反応炉2の周囲に、電気加熱やガス加熱などの加熱手段5を設けた構成となっている。なお、流動層反応炉2には気泡型流動層と噴流型流動層とがあり、いずれを採用してもよい。

【0031】流動層反応炉2は、たとえばNi基合金にクロマイズ処理を施した材料などを用いて、縦型の円筒状容器に形成した炉である。この流動層反応炉2は、流動層部3の断面積よりもフリーボード部4の断面積を大きくしてある。流動層反応炉2の内部には、カーボンナノ材料よりも十分に大きな比重及び粒径を有する流動媒体としては、Ni, Cu, Fe, Co, Crなどの金属粒子、これらの金属を含む合金の粒子、グラファイト状カーボン、ケイ砂及び酸化アルミニウム（アルミナ）などの粒子がある。また、実際に使用する流動媒体としては、一種類の粒子に限定されることなく、上述した中から比重及び粒径の異なる二種類以上を適宜選択して組み合わせた（混合した）ものでもよい。

【0032】流動層反応炉2の底部、すなわち流動層部3の底部には、図示省略の原料供給手段及び不活性ガス供給手段に連通する管路が接続されている。原料供給手段及び不活性ガス供給手段は、流動層反応炉2内に充填されている流動媒体中に、ガス化した原料11及び不活性ガス12をそれぞれ所定量連続して供給することができる。

【0033】カーボンナノ材料の原料としては、炭素を含む化合物、より詳しくは、炭素を含み熱力学的に炭素が析出する物質を使用する。具体的な原料名を例示すると、ベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物、メタン、エタン、プロパン及びヘキサンなどのアルカン、エチレン、プロピレン及びアセチレンなどの不飽和有機化合物、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリフッ化ビニデリンなどの含ハロゲン高分子材料、C₂F₆などのフロンガス、そして、石油や石炭（石炭転換ガスを含む）などがある。これらの原料は、常温・大気圧の条件下において、それぞれ固体、液体または气体と異なる状態にあるが、必要に応じて設けた前工程において加熱等適当な処理を施し、ガス化したものが原料として使用される。不活性ガスには、流動層反応炉2内における原料と後述する添加物との反応に全く寄与しないガスが使用される。ここで使用可能な不活性ガスとしては、窒素ガスの他、アルゴン等の希ガスがある。

【0034】一方、流動層反応炉2の上部には、図示省略の添加物供給手段に連通する管路が接続されている。添加物供給手段は、金属を含む添加物13を流動層反応炉2内に所定量連続して供給することができる。図示の例では、添加物供給用の管路が、流動層部3の上部を拡径するようにして形成されたフリーボード部4の上端部側に、生成物14の出口管路と共に設けられている。上述した金属を含む添加物としては、Feを含む化合物が好ましく、具体的には、 $FeCl_3$, $FeCl_2$ などの塩化鉄及びその水和物、 FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 などの酸化鉄、フェロセンや鉄カルボニルなどの金属錯体がある。さらに、Feに代えて、NiやCoなどの金属を含む化合物であってもよい。なお、流動層反応炉2の内部へ添加物を供給する経路等については、上述のように炉上部から原料と別に供給するだけではなく、たとえば炉底から気流搬送によって供給したり、あるいは、原料中に溶解させて一緒に供給することも可能であり、使用する添加物や原料の組合せなど諸条件に応じて、最適なものを選択すればよい。

【0035】原料、添加物及び不活性ガスが供給される流動層反応炉2は、内部の流動層が所定の温度範囲及び所定の圧力範囲に維持されている。流動層の加熱温度は、使用する原料や添加物など諸条件に応じて、500℃～1200℃の温度範囲からそれぞれ異なる最適温度が選択される。この最適温度は、加熱手段5の制御により、上記の温度範囲と比較してかなり小さい所定の温度範囲内に収まるよう維持される。すなわち、選択した一定の最適温度を保つように、温度の変動幅を極力小さく制御する。

【0036】また、流動層の圧力についても、使用する原料や添加物など諸条件に応じて、大気圧以下に減圧した状態～0.49MPa(5Kgf/cm²)の圧力範囲からそれぞれ異なる最適圧力が選択される。この最適圧力は、不活性ガス供給手段12から供給されるガス量などを制御することにより、上記の圧力範囲と比較してかなり小さな圧力範囲内に収まるよう維持される。すなわち、選択した一定の最適圧力を保つように、圧力の変動幅を極力小さく制御する。

【0037】流動層の空塔速度は、使用する原料や添加物など諸条件に応じて、使用する流動媒体の流動化開始速度(U_{mf})を基準にした2～8倍の範囲内から、それぞれ異なる最適値を選択して大きな値に設定する。すなわち、空塔速度は流動化開始速度の2～8倍大きなガス流速に設定される。この空塔速度は、主として不活性ガス供給手段12から供給されるガス量などを制御することにより、選択した最適値が一定に維持される。

【0038】以下、上述した構成のカーボンナノ材料製造装置10の作用と共に、同装置を用いたカーボンナノ材料製造方法を説明する。流動層反応炉2内に充填された流動媒体は、流動層部3の底部から上向きに炉内へ供

給される原料11のガス及び不活性ガス12により浮遊し、流動層部3内に所定温度及び所定圧力の流動層を形成している。なお、添加物を流動層反応炉2の炉底から気流搬送して供給する場合には、この流れも流動媒体の浮遊に貢献することになる。この流動層では、原料(炭素を含む化合物)11のガスと、添加物13とが均一に混合され、最適な空塔速度で流動媒体と共に加熱を受けながら、十分な滞留時間をかけて上昇する。この上昇過程で、原料のガスは添加物と反応し、純度の高いカーボンナノ材料が連続的に安定して生成及び析出される。

【0039】このようにして流動層反応器1を用いる製造方法では、析出したカーボンナノ材料が流動媒体と共にフリーボード部4まで上昇する。フリーボード部4では、断面積の増加によりガス流速が低下するので、粒径が小さく軽量のカーボンナノ材料は流動媒体から分離してさらに上昇し、出口配管から炉外へと流出する。一方、流動媒体は、カーボンナノ材料よりも比重及び粒子径が大きいため、分離した後の主流(図1に破線矢印で表示)がフリーボード部4及び流動層部3の内壁面に沿って落し、壁面に付着している生成物を掻き落とすクリーニング効果を発揮する。従って、壁面に付着しているカーボンナノ材料についても、壁面から掻き落とされた後に再度浮遊して出口配管から流出するので、析出したカーボンナノ材料の回収率を向上させることができ。なお、図中の符号の15は、流動層部3の下部から回収される流動層オーバーフロー回収粒子であり、この中にもカーボンナノ材料が含まれている可能性があるので、適当な手段により回収して収率を向上させるとよい。

【0040】また、フリーボード部4を設けたことで、炉内における上昇距離も延長されて滞留時間を長くすることができる。そのため、その分反応時間も長くなつて高純度のカーボンナノ材料を高効率で析出させることができる。なお、このような滞留時間の延長については、流動部材の選択や複数の流動部材を混合して比重や粒子径を調整することによっても可能となる。

【0041】このように、流動層反応器1を用いてカーボンナノ材料を生成及び析出させるという製造方法及び製造装置を採用したことにより、カーボンナノ材料の析出に最適な一定の温度、圧力及び空塔速度(すなわち滞留時間)を維持できる環境を容易に提供することができる。このため、連続した原料及び添加物の供給により、カーボンナノ材料を連続的に安定して生産できるので、工業的な大量生産を実現することができる。

【0042】ところで、上述したカーボンナノ材料の製造方法及び製造装置は、流動層反応器1として流動層部3より拡径したフリーボード部4を備えたものを採用したが、このフリーボード部4は、滞留時間の延長を目的にして、流動層部3に通常設けられているフリーボードに追設されるものであり、従つて必ずしも設ける必要

はない。また、流動層反応器1の流動層としては、滞留時間を確保しやすい気泡型流動層が好ましいのであるが、原料や添加物等の組合せや諸条件によっては、いったん流動媒体が炉外へ流出して循環する噴流型（循環型）流動層としてもよい。

【0043】 続いて、本発明の第2の実施形態として、上述したカーボンナノ材料製造装置及び製造方法を適用したカーボンナノ材料製造設備を図2に基づいて説明する。なお、図1に示したカーボンナノ材料製造装置と同一部分には同じ符号を付してある。この製造設備は、上述したカーボンナノ材料製造装置10と、カーボンナノ材料製造装置10に炭素を含む化合物を所定量連続して供給する原料供給手段20と、カーボンナノ材料製造装置10に金属を含む添加物を所定量連続して供給する添加物供給手段21と、カーボンナノ材料製造装置10に不活性ガスを所定量連続して供給するガス供給手段22と、カーボンナノ材料製造装置10で析出したカーボンナノ材料を回収する粒子回収手段30とを具備している。

【0044】 この実施形態では、粒子回収手段30として、カーボンナノ材料製造装置10より生成物を流出させる出口管路の下流側に、カーボンナノ材料捕集装置31、サイクロン32及びフィルタ33を備えている。このうち、カーボンナノ材料捕集装置31は、捕集板となる複数の板材間に間隙部を設けて、カーボンナノ材料製造装置10から流出した生成物（カーボンナノ材料の析出物を含むガス流）が通過するようにしたものである。カーボンナノ材料捕集装置31を通過する生成物は、捕集板に衝突することでカーボンナノ材料などの粒子が付着して捕集され、あるいは、間隙部を通過する際の流速低下によりカーボンナノ材料などの粒子がガス流から分離して捕集される。

【0045】 サイクロン32は、遠心力をを利用して生成物中に含まれる気体から粒子を分離する機能を有している。サイクロン32で分離したカーボンナノ材料などの粒子は、サイクロン底部より回収されて、サイクロン回収粒子16となる。フィルタ33は、カーボンナノ材料捕集装置31及びサイクロン32を通過してきた生成物から最終的にカーボンナノ材料等の粒子を回収するものである。このフィルタ33を通過したガス流は、排気として大気等に放出される。

【0046】 このような構成のカーボンナノ材料製造設備とすれば、原料供給手段20、添加物供給手段21及び不活性ガス供給手段22から連続的に、所定量の原料、添加物及び不活性ガスを流動層反応器1に供給して、高純度のカーボンナノ材料を安定して析出させることができる。そして、流動層反応器1内で析出したカーボンナノ材料は、生成物として出口管路から炉外に流出し、最初にカーボンナノ材料捕集装置31でガス流から分離・回収される。ここで回収されなかったカーボンナ

ノ材料は、ガス流と共にサイクロン32へ導かれ、遠心力によりガス流から分離したものがサイクロン回収粒子16として回収される。最後に、サイクロン32からガス流と共に流出したカーボンナノ材料は、フィルタ33を通過する際に捕集される。

【0047】 流動層反応器1で析出されたカーボンナノ材料は、カーボンナノ材料捕集装置31内に捕集された粒子、サイクロン回収粒子16、フィルタ33内に捕集された粒子及び流動層オーバーフロー回収粒子15に含まれているので、これらの回収粒子から必要なカーボンナノ材料粒子のみを選別することにより、高い回収率を得ることができる。従って、カーボンナノ材料を連続して析出させ、高い回収率で確実に回収するという、工業的に安定した大量生産を実施することが可能になる。なお、本実施形態では、粒子回収手段30として、カーボンナノ材料捕集装置31、サイクロン32及びフィルタ33の3種類を直列に接続して配置してあるが、生成物の状況や目標とする回収率などに応じて、3種類の中から少なくともひとつを設けるなど適宜変更することができる。

【0048】 最後に、本発明の第3の実施形態として、上述したカーボンナノ材料製造装置及び製造方法を適用し、特に、生成物中に有害となる塩素系成分などが含まれる場合のカーボンナノ材料製造設備を図3に基づいて説明する。なお、図1及び図2に示したカーボンナノ材料製造装置と同一部分には同じ符号を付してある。この製造設備は、上述したカーボンナノ材料製造装置10と、カーボンナノ材料製造装置10に炭素を含む化合物を所定量連続して供給する原料供給手段20と、カーボンナノ材料製造装置10に金属を含む添加物を所定量連続して供給する添加物供給手段21と、カーボンナノ材料製造装置10に不活性ガスを所定量連続して供給するガス供給手段22と、カーボンナノ材料製造装置10で析出したカーボンナノ材料を回収する粒子回収手段30と、粒子回収手段30の下流に設けた排ガス処理手段40とを具備して構成される。

【0049】 排ガス処理手段40の具体例としては、塩素系成分を脱塩するスクラバ41がある。なお、脱塩方法については、スクラバ41に限定されることなく、他の方法及び装置を採用してよいのは勿論であり、塩素系以外の成分が含まれる場合には、適宜公知の適切な処理手段を組み合わせればよい。また、スクラバ41の下流側には、ガス濃度検出手段42を設けて排気ガス中の有害ガス濃度を検出する。ここで検出したガス濃度モニタリング信号43は、カーボンナノ材料製造設備と連動する運転制御に利用される。ここで、運転制御の具体例を上げると、ガス濃度モニタリング信号43が有害ガスを検出した場合、警報の出力、設備の運転停止、排気ガスの放出停止などを実施する。

【0050】 より好ましい実施形態としては、設備全体

を通気手段を備えた密閉空間50内に格納する。密閉空間50は、大型の設備であれば鉄骨・鉄板構造に通気手段を設けたものを採用し、設備全体が小型であれば通気手段を設けたポリカーボネイト製のケースを使用する。なお、ポリカーボネイトは難燃性の樹脂であり、たとえば鉄骨・鉄板構造の密閉空間にのぞき窓を設ける場合の素材としても利用できる。

【0051】密閉空間50に設ける通気手段は、吸気口51及び排気ファン52を備えた排気口53よりなり、排気口53側には必要に応じて排気ダクト54を設ける。そして、スクラバ41で脱塩された排気ガスは、吸入ファン44の動作により直接排気ダクト54に排気される。排気ダクト54には、適所にガス濃度検出手段42を設置しておき、スクラバ41の下流に設置したものと同様にして排気ガス中の有害ガス濃度を検出する。こうして出力されたガス濃度モニタリング信号43は、同様にしてカーボンナノ材料製造設備の運転制御に利用される。

【0052】このような構成とすれば、主にスクラバ41の能力低下を原因とする有害ガス発生だけでなく、流動層反応器1の下流側で漏洩した有害ガスについても確実に検出し、密閉空間50の外部へ流出するのを防止できる。従って、カーボンナノ材料を連続して析出させ、高い回収率で確実に回収するという、工業的に安定した大量生産を安全に実施することが可能になる。なお、本発明の構成は上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において適宜変更することができる。

【0053】

【発明の効果】本発明のカーボンナノ材料製造方法、カーボンナノ材料製造装置及びカーボンナノ材料製造設備によれば、以下の効果を奏する。請求項1記載の発明によれば、流動層反応器を用い、炭素を含む化合物と、金属を含む添加物とにより、炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状のカーボンナノ材料を製造する製造方法としたので、最適な温度、圧力及び滞留時間を提供して、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に大量生産することが可能になる。

【0054】請求項8記載の発明によれば、炭素を含む化合物と金属を含む添加物とを反応させて炭素を主成分とするチューブ状あるいはファイバ状のカーボンナノ材料を析出させる流動層反応器を設けたので、最適な温

度、圧力及び滞留時間を見出し、純度の高いカーボンナノ材料を連続的に大量生産することが可能な装置となる。

【0055】請求項16記載の発明によれば、流動層反応器を備えたカーボンナノ材料製造装置と、所定量を連続して供給可能な原料供給手段、添加物供給手段及び不活性ガス供給手段と、カーボンナノ材料を回収する粒子回収手段とを備えているので、原料、添加物及び不活性ガスの連続供給によって高純度のカーボンナノ材料を連続的に析出させ、生成物からカーボンナノ材料を効率よく回収することができる。このため、高純度のカーボンナノ材料を安定して連続的に生産するという、工業的な大量生産を実施することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る第1の実施形態として、カーボンナノ材料製造装置を示す構成図である。

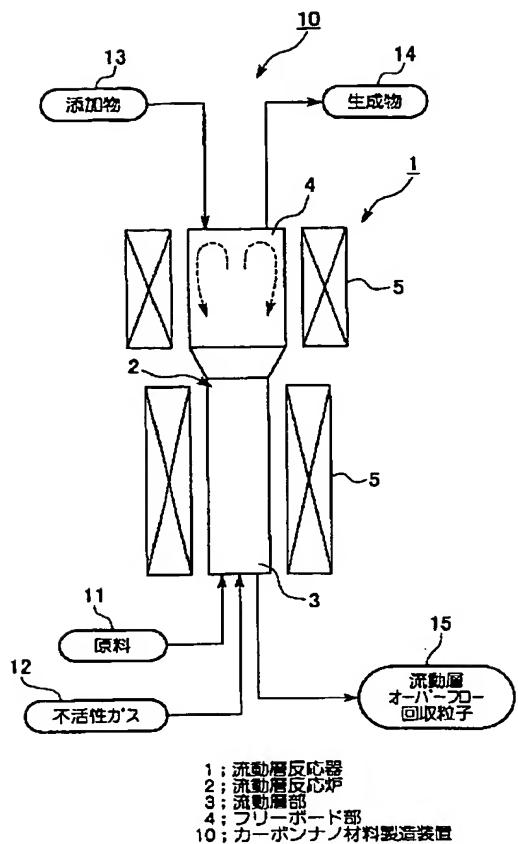
【図2】本発明に係る第2の実施形態として、カーボンナノ材料製造設備を示す構成図である。

【図3】本発明に係る第3の実施形態として、カーボンナノ材料製造設備を示す構成図である。

【符号の説明】

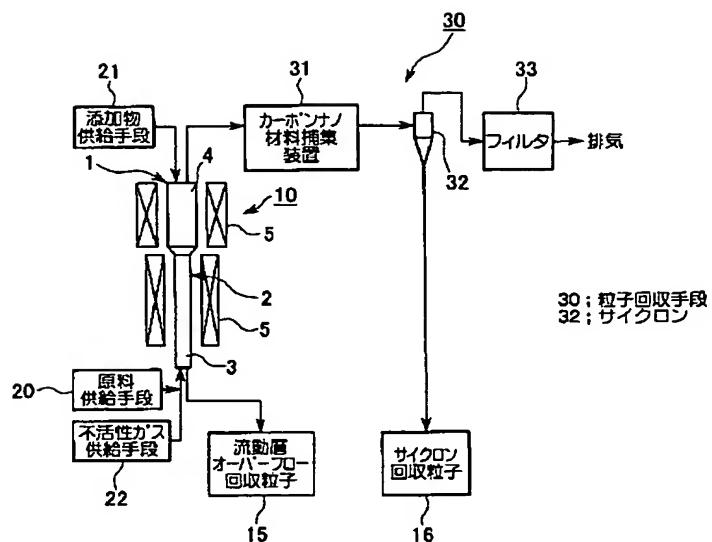
1	流動層反応器
2	流動層反応炉
3	流動層部
4	フリーボード部
10	カーボンナノ材料製造装置
20	原料供給手段
21	添加物供給手段
22	不活性ガス供給手段
30	粒子回収手段
31	カーボンナノ材料捕集装置
32	サイクロン
33	フィルタ
40	排ガス処理手段
41	スクラバ
42	ガス濃度検出手段
50	密閉空間
51	通気口
52	排気ファン
40	53 排気口
	54 排気ダクト

【図1】



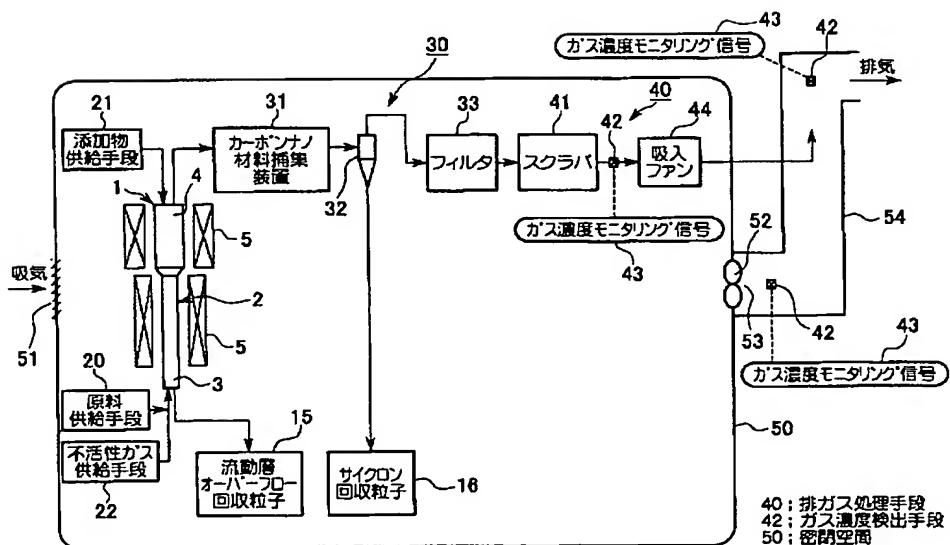
1: 流動層反応器
2: 流動層反応炉
3: 流動層部
4: フリーボード部
10: カーボンナノ材料製造装置

【図2】



30: 粒子回収手段
32: サイクロロン

【図3】



40: 排ガス処理手段
42: ガス濃度検出手段
50: 密閉空間

フロントページの続き

(72)発明者 藤岡 祐一
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 土山 佳彦
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 安武 昭典
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 野田 松平
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 小林 敬古
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内

(72)発明者 西田 亮一
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 西野 仁
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 沖見 克英
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 蜂谷 彰啓
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA11 AC03A AC03B BA11
BC03 BC19 BC23 BC44 DA03
DA13 DA25 DA40
4L037 CS03 FA02 FA04 FA20 PA09
PA11 PA13 PA21 PA28